

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-291545  
 (40)Date of publication of application : 22.12.1986

(51)Int.Cl. C07C 69/96  
 C07C 69/00  
 // B01J 31/02

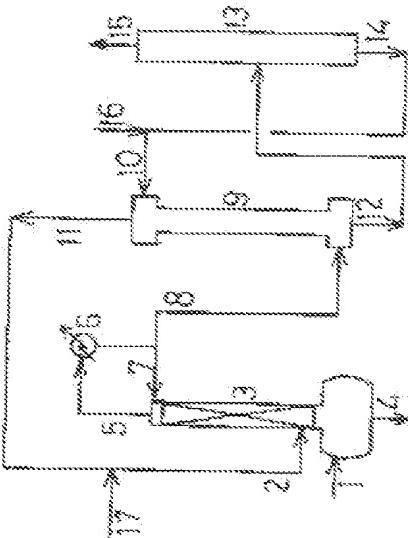
(21)Application number : 60-132149 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD  
 (22)Date of filing : 18.06.1985 (72)Inventor : HARANO YOSHIYUKI  
 MITANI TADAYOSHI

## (54) PRODUCTION OF CARBONIC ACID ESTER

## (57)Abstract

**PURPOSE:** The titled compound is produced by the ester-exchange reaction of methyl carbonate with a hydroxy compound in the presence of a catalyst. The yield of the above process can be improved economically, by using benzene as an azeotropic agent for methanol, thereby efficiently removing produced methanol from the reaction system.

**CONSTITUTION:** An ester-exchange reaction catalyst is charged together with dimethyl carbonate and a hydroxy compound used as raw materials through the raw material-introducing line 1 into the reactive distillation column 3. The operation of the reactive distillation is carried out preferably batchwise under a pressure of 1W5atm. Benzene is introduced through the benzene-introducing line 2 into the reactive distillation column 3 (preferably to the stage near the reaction zone, i.e. the bottom part of the distillation column), and methanol produced in the reaction zone at the lower part of the distillation column is separated through the line 5 as an azeotropic mixture with benzene and condensed (6). A part of the condensed mixture is recycled (7), and the remaining part is sent to the counter-current extractor 9. Methanol is extracted and separated with water 10, and benzene 11 is introduced again into the distillation column 3. The objective compound and the catalyst, etc., are taken out of the column through the extraction line 4 and purified by fractionation.



## LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

## ◎公開特許公報(A) 昭61-291545

◎Int.Cl.1 C 07 C 68/96 68/00 // S 01 J 31/02	識別記号 101	府内整理番号 Z-7055-4H	◎公開 昭和61年(1986)12月22日 審査請求 有	◎特許出願公開 昭61-291545 発明の数 1 (全6頁)
---	-------------	---------------------	---------------------------------	------------------------------------

◎発明の名称 炭酸エスチルの製造方法

◎特願 昭60-132149

◎出願 昭60(1985)6月18日

◎発明者 原野嘉行 姫路市余部区上余部600

◎発明者 三谷忠由 姫路市北新在家3-10-5

◎出願人 ダイセル化学工業株式会社 姪路市鉢池町1番地

## 第 章

新規性を要する。

## (従来技術及びその問題点)

## 1. 発明の名称

炭酸エスチルの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

エタノール交換反応触媒の存在下、炭酸ガスがビドロキシ化合物でエタノール交換する事により、炭酸エスチルを製造する方法において、メタノールとの共沸物質濃縮としてペッキンを使用し、メタノールをベンゼンとの混合物として留去する事を特徴とする炭酸エスチルの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

この発明は炭酸ガスをビドロキシ化合物例えばベンゼンでエタノール交換反応する事により炭酸エスチル例えば炭酸ジフェニル等を製造する方法に関するものであり、炭酸エスチル。例えば炭酸ジフェニルはボリカーボネートの合成原料として使用され、工業的に

エタノール交換反応触媒の存在下、炭酸ガスがビドロキシ化合物でエタノール交換し炭酸エスチルを製造する方法に関しては、例えば特許公報昭58-42577等により公知である。エタノール交換反応触媒の存在下炭酸ガスをビドロキシ化合物でエタノール交換し炭酸エスチルを製造するエタノール交換反応は平衡反応であり、反応を進行させるために生成するメタノールが又は生成する炭酸エスチルを蒸去除去する必要がある。この場合反応には通常反応器に蒸留塔を附加した炭酸蒸留塔を用い、炭酸の反応器で反応を行ないながら蒸留塔より生成する炭酸エスチルより蒸氣の低いメタノールを留去する炭酸蒸留塔が採用される。しかしながら本エタノール交換においては生成するメタノールが累積である炭酸ガスと共沸混合物を形成するため留去するメタノールと共に累積である炭酸ガス

かとも審査され効率的に問題がある。

この問題を解決するための方法として特開昭61-4-48732に記載されている様にメタノールとの共沸物を添加する事により炭酸ジメチルの抽出を妨害する方法が提案されている。この様な事での一般的な共沸物形成剤の選定はメタノールとの共沸濃度がメタノールと炭酸ジメチルとの共沸濃度よりも高くかつ炭酸ジメチルの分離を容易にするためその蒸発量が大である事、コストキルギー的な観点よりメタノールとの共沸物中のメタノールの濃度が高い事。等により行なわれるが更に本エスターと交換反応においてはその反応速度が非常に遅いためパッケ式で実施されるのが通常である事から、通常炭酸ジメチルの使用効率を良くするという観点より装置内に出来るだけ炭酸ジメチルをホールドしない様な共沸物形成剤、即ち他の沸点が炭酸ジメチルよりも低い事、即炭酸ジメチルと共沸物を形成しない事も共沸物形成剤の選定の際に重視される。

従って反応終了時の未反応炭酸ジメチルが多くなり効率が悪い。

#### (発明の目的)

従って本発明の目的はエスター交換反応器の存在下、炭酸ジメチルをセドロキシ化合物でエスター交換する事により炭酸ジメチルを製造する方法において生成するメタノールをより効率的に除去し回収する方法を見い出す事であり、更に詳しくはメタノールとの共沸物形成剤としてその共沸濃度がメタノールと炭酸ジメチルの共沸濃度よりも高くかつその差が大であり、共沸物中のメタノールの濃度が高く、更に炭酸ジメチルとの共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が低い共沸物形成剤を見い出す事にある。

#### (発明の構成)

即ち、本発明はエスター交換反応器の存在下炭酸ジメチルをセドロキシ化合物でエスター交換する事により、炭酸エスターを製造する方法において、メタノールをメタノールと

要な因子となる。

しかしながら実験運営条件の実現度を満足するほどの共沸物形成剤は炭酸ジメチルとともに共沸物を形成する。

従って実験的には炭酸ジメチルとの共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が出来るだけ高い。(メタノール、炭酸ジメチル、共沸物形成剤の三成分共沸の場合)は三成分共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が出来るだけ高い)共沸物形成剤が好ましい。特開昭61-4-48732に記載されている共沸物形成剤はこの点において問題がある。例えば炭酸共沸物形成剤の選定条件のはほとんどを満足する。ヨーロッパでは炭酸ジメチルとの共沸物において約20重量パーセンもの炭酸ジメチルを含有しこの結果反応蒸留塔の蒸留塔内、即ち非反応槽に多量の炭酸ジメチルをホールドする事となる。更にメタノール、ヨーロッパ、炭酸ジメチルの三成分共沸が存在するものと考えられ、該溶液中に多量の炭酸ジメチルが含有される。

の共沸物形成剤として使用しメタノールをメタノールとの混合物として除去する事より成る。本発明に用いるセドロキシ化合物は一般式

R<sub>1</sub>O<sub>2</sub>H<sub>m</sub> (式中R<sub>1</sub>はアルキル基又はアリール基、mは1以上の整数)

で示される有機化合物であり例えばメタノール、プロパン、アセトアルコールメタノール等の脂肪族アルコール、シクロヘキサン等、メチルセタノールキサリル等の脂肪族アルコールおよびフェノール、クレゾール等が挙げられる。~~が使用する事も可能である~~ (発明の效果)

本発明の方法はエスター交換反応器の存在下、炭酸ジメチルをセドロキシ化合物でエスター交換する事により炭酸エスターを製造する方法においてメタノールをメタノールとの共沸物形成剤として用いる事により、メタノールを容易に効率的に除去し回収する事が出来、より経済的に炭酸ジメチルを製造する事が可能となる。

然も本発明で用いられるベンゼンはメタノールと共沸物を形成する事によりその共沸濃度はまるで(メタノール85%)を示し、メタノールと庚酸ジメチルの共沸濃度もまた(メタノール85%)との間に蒸留分離するに充分な沸点差を持つ事から原則である庚酸ジメチルがほとんど反応系外に取り出される事がなく効率的に反応を実施する事が出来る。又メタノールとベンゼンの共沸物中のメタノールの濃度も3~5%程度ペントキシトと高いので他の反応装置及びメタノールやベンゼンの分離回收工程においてエタノール等の異質物が少なく経済的である。更にベンゼンの沸点は庚酸ジメチルの沸点よりも低くベンゼンと庚酸ジメチルの共沸物中の庚酸ジメチルの濃度が3%程度ペントキシトと他の共沸物形成物に比較し幾段階低い事から庚酸ジメチルの蒸留塔内へのペントキシトが少なくその結果仕込む庚酸ジメチルのほとんどが蒸留塔底部の反応器に存在するため仕込庚酸ジメチルを有効率的・効率的に反応

び活性化化合物例えばフェノール等によればメタノール等の第一級アルコールの様な中間生成物が蒸留仕込み導管<sup>1</sup>を介して反応蒸留塔<sup>3</sup>に導入される。反応蒸留操作は固分式でも連続式でも可能であるが、庚酸ジメチルをフェノールでエタノール交換する様な場合は、その反応速度が遅いため、連続式で行なうと大きな設備を必要とするので固分式で行なう方が好ましい。

反応蒸留塔は反応温度を高める目的で加压下で操作される通常その圧力は0~1.0 atm、好ましくは1~1.5 atmで操作するのが良い。これより蒸圧下での蒸騰は庚酸ジメチルの分離や不純物の生成を極くので好ましくない。メタノールとの共沸物形成剤であるベンゼンはベンゼン供給導管<sup>2</sup>を介して反応蒸留塔<sup>3</sup>に導入される。ベンゼンを導入する位置は反応蒸留塔<sup>3</sup>のどの部位に導入しても良いが、メタノールの反応器からの蒸騰消除を考慮すると供給するだけ反応器に近い位置、即ち反応

蒸留塔<sup>3</sup>の上部に導入するのが好ましい。又ベンゼンの導入は反応蒸留を連続式あるいは固分式のいずれで行なう場合も反応を開始する前に反応蒸留塔<sup>3</sup>の蒸留部のオーバーフロー部に導入する量を導入し、以後は反応蒸留塔<sup>3</sup>中に連続的又は半回分的に導入するのが好ましい。この時の導入量は反応蒸留塔<sup>3</sup>の蒸留部の下部より2~5倍量の量度がベンゼンの沸点より2~3度高い量度を導入する様に第一次導入するのが好ましく連続なベンゼンの導入は反応温度の低下を招き反応速度を遅くするので好ましくない。更って固分式で反応蒸留を実施する場合においても最終の導入時に全量のベンゼンを導入する事は問題の理由で好ましくない。

反応蒸留塔<sup>3</sup>下部の反応器で生成したメタノールは蒸留部でベンゼンとの共沸物を形成し反応蒸留塔<sup>3</sup>の上部より導管<sup>4</sup>を経て導管<sup>5</sup>を介して取り出され精留塔<sup>6</sup>により精留される。精留塔<sup>6</sup>の一端は蒸留導管<sup>7</sup>を介して

反応蒸留塔の上部に溜流される残りの蒸留液は冷却装置等を介して抽出液として取り出される。その際の蒸留液は反応蒸留塔上部の温度がメタノールとベンゼンの共沸温度より高くならない様に取り出すのが好ましくそのため蒸留塔の操作条件によるとガラス管中の温度ゲージの温度は1重量パーセント以下にする事が可能となる。

逆流式反応器ガラス管、半開缶取物、未反応のメタノール、洗浄ダム等及びエスカル交換吸収塔は反応液を通り導管等を介して取り出され分離器等される。反応蒸留塔回分式で実施する場合は反応終了後そのまま反応蒸留塔を使用して分離器等を行なう事も可能である。

抽出液等を介して取り出された抽出液はメタノール、ベンゼンの共沸物であり蒸留抽出塔の下部に導入され、水洗込み導管10を介して導入されるかを兼ねする事によりメタノールが水銀に抽出される。この際水洗込み

導管又はベンゼンを介して冷媒抽送機下部より抽出液等を取り導管12を介して取り出される。

この抽出液はそのまま又は他の方法例えば蒸留等により濃度に含有するベンゼンや、洗浄ダム等を分離した後、分離器13に導入される。分離器13により分離されたメタノールはメタノール液を取り導管15を介して回収される。又導管に分離された水は水洗を取り導管14を介して取り出され抽光水導管16を介して抽光される水とともに再び冷媒抽送機等に導入される。

#### 実験例 1

装置3.0m<sup>3</sup>、2.0段の蒸留塔と接続された1.3.0m<sup>3</sup>の反応器にメタノール7.5kg、洗浄ダム等1.5kg、ベンゼン2.0kgエカルクアル交換吸収塔等を介して水洗み加熱を行なった。蒸留塔下部よりの蒸留の温度が0.0から0.5までの間で保持される様、反応器内にメタノールを注入した。抽出液は導管導管が

み導管より導入される水の量は冷媒抽送機の能力にもよるが導入されるメタノール、ベンゼン共沸物の量に対して1～2の重量倍率しくは0.2～1.0の蒸留液を導入する。メタノールを水銀に抽出した後の抽出成分として得られるベンゼンを主体とする液は冷媒抽送機の操作条件によるが通常0.67～0.81重量パーセントの水、未抽出のメタノール及び導出液等をより導入されたメタノール、ベンゼン又は共沸物中に含まれている洗浄ダム等のほとんどを含めており抽出成分等を取り導管12を介して取り出される。この抽出成分はそのまま、あるいは通常の会社の分離方法例えば蒸留により水やメタノールを分離した後ベンゼンは必ず導管を介し再び反応蒸留塔に導入される。導管ベンゼン導管17より漏失したベンゼンは再び抽出する新しいベンゼンが補充される。ベンゼン、メタノール共沸物よりメタノールを抽出して得られる抽出液はメタノールを水を主体とし、蒸留液の度

5.0から3.0まで換算される様に引き取りながら3.5時間の反応を行なった。反応蒸留塔中のベンゼンの仕込量は3.25kgである。反応蒸留塔が導出した液は1.8kgであり、その組成はメタノール6.0重量パーセント、ベンゼン6.5重量パーセント、洗浄ダム等8.5重量パーセントであった。導管導管が1.5kgとなる様未反応の蒸留ダム等、ベンゼン、メタノールの導き出し蒸留を行なって得られた抽出液は1.4kgでありその組成はメタノール6.0重量パーセント、ベンゼン6.5重量パーセント、洗浄ダム等8.5重量パーセントであった。反応器より蒸留塔を取り離し減圧下10Torrで抽提1.5kgで蒸留蒸留を行ない得られた抽出液は0.8kgでありメタノール6.0kgを重量パーセント、洗浄ダム等8.5kgを重量パーセント、洗浄ダム等の1.8重量パーセントよりなる。

更に蒸留塔1.5kgで蒸留蒸留を行ない、導

られた留出液はフェノール 2.2 質量パーセント、炭酸メチル 2.2 質量パーセント、炭酸ジフェニル 0.4 質量パーセントで、炭酸ジフェニル 9.7 質量パーセントであった。炭酸ジメチルの反応率は 48.4 パーセント、炭酸メチル 2.2 質量パーセントである。

## 実験例 2

塔径 3.8m、2.0 歳のオーレダーダムガ等の下部にセッティングしたラクタスコにフェノールを注入し、炭酸ジメチル 8.0 g、ベンゼンキラクタスコを注入して、ガラスカラシナリドスを仕込み加熱を行なった。塔頂よりメタノール、ベンゼン共沸物を 5.8 g～5.9 g で留出しながら塔下部のラクタスコ内温度が 1.6.5 ℃ となる様にラクタスコ内にベンゼンを仕込んだ。

3 時間の反応期間中仕込んだベンゼン量は 1.3 kg である。

留出液は 1.3.3 L でありその組成はメタノール 3.7 質量パーセント、ベ

ンゼン内濃度が 1.6.5 ℃ となる様にラクタスコ内にオーレダーダムガ等を仕込んだ。3 時間の反応期間中に仕込んだオーレダーダムガ等は 1.6.1 L であった。

留出液は 1.6.1 L でありその組成はメタノール 3.6 質量パーセント、オーレダーダムガ等 0.8 質量パーセント、炭酸メチル及び炭酸ジメチル 0.4 質量パーセントで、炭酸ジメチルの反応率は 48.4 パーセント、炭酸メチル 2.2 質量パーセント、炭酸ジフェニル 0.4 質量パーセントである。

塔頂 3.8 m 質量パーセント、炭酸メチル 0.5 質量パーセントであった。昇華を用いて分留を実施。常圧下で留出した初回の留出物は 1.5 L までその組成はメタノール 2.0 質量パーセント、ベンゼン 6.7 質量パーセント、炭酸ジメチル 9.7 質量パーセントであった。更に塔頂圧力 1.0 Torr で分離を行ない得られたフェノール、炭酸メチルフェニル、炭酸ジフェニルは各々 6.9.7 g、1.5 L、7.2 g であった。

3 時間中に仕込んだ炭酸ジメチルの反応率は 6.7.3 パーセントであり炭酸メチル 2.0 質量パーセントの反応率は 9.8 パーセントであった。

## 比較例 3

実験例 2 と同様の塔のラクタスコにメタノール 7.5 g、炭酸ジメチル 1.8.0 g、オーレダーダムガ等 2.0 L、ガラスカラシナリドスを仕込み加熱を行なった。塔頂よりメタノール、オーレダーダムガ等共沸物を 5.0 g～5.1 g で留出しながら塔下部のラクタ

## 実験例 4

塔径 3.8 m、2.0 歳のオーレダーダムガ等の下部にセッティングした 5.0 L のラクタスコにオーレダーダムガ等 2.0 L、炭酸ジメチル 0.5 質量パーセント、ベンゼン 0.5 L、テトラメチルエタノール 0.3 L を仕込み加熱を行なった。

塔頂よりメタノール、ベンゼンの共沸物を 5.8 g ～ 6.0 g で留出しながら、塔頂上方にて塔頂の温度が 5.0 ℃ ～ 6.0 ℃ となる様にベンゼンを仕込んだ。3 時間後塔頂を行なった後塔頂温度が 1.6.0 ℃ となる適温に塔頂を廻らし蒸留を実施した。3 時間の反応期間中に仕込んだベンゼン量は 1.1 L である。留出した留出液は 6.6 L でその組成はメタノール 3.6 質量パーセント、ベンゼン 6.3 質量パーセント、炭酸ジメチル 0.5 質量パーセントである。又、3 時間の反応期間後の塔頂に廻し蒸留により得た留出液は 4.7 L でありその組成はメタノール 3.6 質量

アーヴィング、ハーリー博士の著書「アーヴィング博士と、彼のガラスの本と黒板」によると、アーヴィング博士は、ガラスの本と黒板で黒板アーヴィング博士であつた。ガラスの本が文庫だった頃は21歳であります。その頃はダグラス・キサワード博士の黒板アーヴィング博士、黒板アーヴィング博士を名乗る者たちの黒板アーヴィング博士、黒板アーヴィング博士を名乗る者たちの黒板アーヴィング博士である。黒板アーヴィング博士の度胸はまるで一人前である。

三

種 類 (品種)	量	組成(%)					
		アラバマ ベンゼン	メタ シチル	アリル	メタ シチル	アリル	メタ シチル
過酸化アルミニウム	—	—	—	—	—	—	—
過酸化アルミニウム	3.9	—	100	—	—	—	—
反応蒸留中間出液	7.3	33.8	65.7	0.3	0.1	—	—
追い出し蒸留出液	8.4	2.8	51.0	3.1	43.8	—	—
クオニン内蔵液	9.7	—	—	—	33.3	31.8	14.9

• 1885 6 1886 6 1887 6

第二回 蘇東坡題名一處難題誰解得才以題題妙  
古今。



- |       |   |
|-------|---|
| 1. 1. | 外<br>件<br>均<br>參<br>照   |
| 1. 2. | 總<br>經<br>理<br>簽<br>名<br>之<br>總<br>經<br>理<br>簽<br>名           |
| 1. 3. | 總<br>經<br>理<br>簽<br>名<br>之<br>總<br>經<br>理<br>簽<br>名           |
| 1. 4. | 參<br>照  |
| 1. 5. | 參<br>照<br>總<br>經<br>理<br>簽<br>名<br>之<br>總<br>經<br>理<br>簽<br>名 |
| 1. 6. | 總<br>經<br>理<br>簽<br>名   |
| 1. 7. | 總<br>經<br>理<br>簽<br>名<br>之<br>總<br>經<br>理<br>簽<br>名           |

卷之三

